

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-313002

(43)Date of publication of application : 24.11.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/316

H01L 21/768

(21)Application number : 09-120685

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 12.05.1997

(72)Inventor : SATO ISAO  
HAGIWARA YOSHIO

### (54) FORMATION OF SiO<sub>2</sub> COATINGS

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for efficiently forming SiO<sub>2</sub> coatings having a high crack limitation by such an application method that source and drain layers will not be excessively diffused.

SOLUTION: A wiring layer made of material having a melting point of 500° C or more is provided on a substrate, an application solution containing product of an acid hydrolysis reaction of trialkoxysilane is applied thereon and dried, and then resultant coatings are burned at a temperature of 550 to 800° C until Si-H couplings cannot be recognized in the coatings to thereby form SiO<sub>2</sub> coatings.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-313002

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/316

H 0 1 L 21/316

G

21/768

21/90

K

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-120685

(22) 出願日 平成9年(1997)5月12日

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 佐藤 功

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 萩原 嘉男

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 S i O<sub>2</sub> 被膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 クラック限界の高いS i O<sub>2</sub>被膜を、塗布法によりソース層及びドレイン層の過度の拡散が起らないように効率よく形成させる方法を提供する。

【解決手段】 基板上に500℃以上の融点をもつ材料から成る配線層を設け、次いでその上にトリアルコキシシランの酸加水分解生成物を含有する有機溶剤溶液からなる塗布液を塗布、乾燥したのち、550～800℃の範囲の温度で、塗膜中にS i - H結合が認められなくなるまで焼成することにより、S i O<sub>2</sub>被膜を形成させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に500℃以上の融点をもつ材料から成る配線層を設け、次いでその上にトリアルコキシシランの加水分解生成物を含有する有機溶剤溶液からなる塗布液を塗布、乾燥したのち、550～800℃の範囲の温度で、塗膜中にSi-H結合が認められなくなるまで焼成することを特徴とするSiO<sub>2</sub>被膜の形成方法。

【請求項2】 塗布液が、溶媒除去後の被膜形成成分が熱重量測定において重量増加を示すものである請求項1記載のSiO<sub>2</sub>被膜の形成方法。

【請求項3】 塗布液が、トリアルコキシシランをSiO<sub>2</sub>換算1～5重量%の濃度でアルキレングリコールジアルキルエーテル中に溶解し、この溶液中にトリアルコキシシラン1モル当り2.5～3.0モルの水を加え、酸触媒の存在下に加水分解処理したのち、生成したアルコールの含有量を15重量%以下に調整した溶液である請求項1又は2記載のSiO<sub>2</sub>被膜の形成方法。

【請求項4】 500℃以上の融点をもつ材料から成る配線層が多結晶シリコン層である請求項1、2又は3記載のSiO<sub>2</sub>被膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子や液晶素子などの製造に用いられる平坦化膜や層間絶縁膜などとして有用なクラック限界の高いSiO<sub>2</sub>被膜を、塗布法によりソース層及びドレイン層の過度の拡散が起らないように、かつ効率よく形成させる方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子や液晶素子の製造において使用される平坦化膜や層間絶縁膜には、通常シリカ系被膜が用いられている。そして、このような用途に供するシリカ系被膜を形成させる方法としては、例えば化学的气相成長法(CVD法)や塗布法が知られている。このCVD法によるシリカ系被膜は、特殊な装置を用いて、基板表面にシリカ又は必要に応じてリンやホウ素を含有させたシリカを蒸着、成長させることにより形成され、絶縁膜や平坦化膜などとして利用されているが、特に平坦化膜として利用される場合には、コンフォーマル性は良好であるが、平坦化性に劣るので、950～1100℃程度の温度でリフローさせる必要がある。一方、塗布法によるシリカ系被膜は、一般に、アルコキシシランの加水分解物を含有する有機溶剤溶液からなる塗布液を基板上に塗布し、焼成することにより形成され、平坦性に優れることから、平坦化膜や絶縁膜などとして利用されている。

【0003】このようなCVD法や塗布法により形成されるシリカ系被膜は、今日においては、それぞれの長所を生かして、半導体素子製造分野において利用されてい

る。例えば、アルミニウムを主成分とする配線上にCVD法により設けられた層間絶縁膜は、コンフォーマルな形状であるので、平坦化が必要であるが、一般に、このようなアルミニウムを主成分とする配線は約470℃で溶融するため、平坦化のためのリフロー処理を施すことができない。したがって、該層間絶縁膜上には、塗布法によりシリカ系被膜を約450℃で焼成して、平坦化膜が形成されている。このように、一般にアルミニウムを主成分とする耐熱性の低い配線層に対しては塗布法が利用されている。

【0004】一方、多結晶シリコンは上記のような高温のリフロー処理に耐えるので、これを配線層に用いた場合には、CVD法によりPSG(Phosphosilicate Glass)膜を形成したのち、1000℃程度でリフロー処理して、平坦化絶縁膜を形成する。ここでいう、PSG膜は、リンを10重量%程度含有させることにより、リフロー温度を1000℃程度まで低下させたシリカ系被膜のことである。このように、リフロー処理を伴うCVD法で平坦化絶縁膜を形成する方法は、一般に多結晶シリコンのような高耐熱性の配線層上について利用されている。

【0005】しかしながら、このようなリフロー処理を伴うCVD法で平坦化絶縁膜を形成する場合、微細化がより進むと高温のリフロー処理により、ソース層及びドレイン層の拡散距離が過度に進み、電子特性に悪影響を及ぼすので、リフロー温度を下げる必要がある。このために、CVD法によりBPSG(Borophosphosilicate Glass)膜が形成され、そして、950℃程度でリフロー処理され、平坦化絶縁膜が形成されている。ここでいうBPSG膜はリンとホウ素を含有させて、一層リフロー温度を低下させたシリカ系被膜である。

【0006】しかしながら、今後ますます半導体素子の微細化が進み、256メガ、1ギガという超高集積回路が製造される場合、このような高温のリフロー処理を伴うCVD法では、ソース層及びドレイン層の拡散距離の制御がより厳しくなり、電子特性に悪影響を及ぼすことから高温のリフロー処理を伴わずに平坦化膜又は絶縁膜が形成できる方法が要望されている。このような点では、ソース層及びドレイン層の過度の拡散が起らない800℃以下でシリカ系被膜が形成できる塗布法が有利であるし、同様に、1ギガディーラム以降のキャパシタ材料として高誘電率特性に優れるTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>やバリウム・ストロンチウム・チタン酸(BST)が有望であるが、これらの材料で半導体素子を製造する場合も、電子特性に悪影響を及ぼさない、800℃以下でシリカ系被膜を形成できる塗布法が有利である。しかしながら、これまで塗布法に用いられてきたシリカ系被膜形成用塗布液では、クラック限界すなわちクラックが発生しない最大膜厚が小さいため、このようなプロセスに代用できなかつ

たのが実状である。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、これまで高耐熱性配線層上にCVD法で形成されていた平坦化膜や絶縁膜に代えて、ソース層及びドレイン層の過度の拡散が起らない800℃以下で、クラック限界の高いシリカ系被膜から成る平坦化膜や絶縁膜を、塗布法により形成する方法を提供することを目的となされたものである。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、トリアルコキシシランの酸加水分解生成物を含有する塗布液を、高耐熱配線層上に、塗布、乾燥したのち、800℃以下の特定の温度で塗膜中のSi-H結合が認められなくなるまで焼成することにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、基板上に500℃以上の融点をもつ材料から成る配線層を設け、次いでその上にトリアルコキシシランの酸加水分解生成物を含有する有機溶剤溶液からなる塗布液を塗布、乾燥したのち、550～800℃の範囲の温度で、塗膜中にSi-H結合が認められなくなるまで焼成することを特徴とするSiO<sub>2</sub>被膜の形成方法を提供するものである。

【0010】なお、水素シルセスキオキサン樹脂溶液を基板上に塗布し、150～1000℃の温度で加熱することにより、シリカ系被膜を形成する方法が提案されている（特公平6-42477号公報）。しかしながら、この公報では、150～1000℃の温度で加熱すると記載されているが、実施例ではいずれも400℃で約1時間加熱処理が行われている。このような温度では、ある程度Si-H結合が残存するのを免れず、完全なSiO<sub>2</sub>被膜は得られない。これに対し、本発明は、塗膜中のSi-H結合が認められなくなるまで焼成して、完全なSiO<sub>2</sub>被膜を形成させるものである。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明方法においては、SiO<sub>2</sub>被膜を形成させるための塗布液として、トリアルコキシシランの酸加水分解生成物を含有する有機溶剤溶液が用いられる。前記トリアルコキシシランとしては、例えばトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリブトキシシラン、ジエトキシモノメトキシシラン、モノメトキシジプロポキシシラン、ジブトキシモノメトキシシラン、エトキシメトキシプロポキシシラン、モノエトキシジメトキシシラン、モノエトキシジプロポキシシラン、ブトキシエトキシプロポキシシラン、ジメトキシモノプロポキシシラン、ジエトキシモノプロポキシシラン、モノブトキシジメトキシシランなどを挙げることができる。これらの中で実用上好ましい化合物は、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ト

リプロポキシシラン、トリブトキシシランであり、中でも特にトリメトキシシラン、トリエトキシシランが好ましい。これらのトリアルコキシシランは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0012】また、前記有機溶剤としては特に制限はなく、様々な溶剤を用いることができるが、特にアルキレングリコールジアルキルエーテルが好ましい。このものを用いることにより、低級アルコールを溶媒として用いた従来方法におけるトリアルコキシシランのH-Si基の分解反応や中間に生成するシラノールの水酸基がアルコキシ基に置換する反応を抑制することができ、ゲル化を防止することができる。

【0013】このアルキレングリコールジアルキルエーテルとしては、例えばエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテルなどのアルキレングリコールのジアルキルエーテル類を挙げることができる。これらの中で好ましいのはエチレングリコール又はプロピレングリコールのジアルキルエーテル特にジメチルエーテルである。これらの有機溶剤は、単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。その使用量については、トリアルコキシシランの1モルに対し、通常10～30モル倍量の割合で用いられる。

【0014】本発明で用いる塗布液は、これらの有機溶剤中に前記トリアルコキシシランの酸加水分解生成物を含有するものであるが、特に、溶媒除去後の被膜形成成分が、熱重量測定(TG)において、重量増加を示すものが好ましい。また、このような塗布液は、赤外吸収スペクトルにおいて、通常3000cm<sup>-1</sup>付近にピークを有していない。従来の塗布液、例えば特開平4-216827号公報記載の塗布液の場合は熱重量測定に際し、重量減少を示すし、赤外吸収スペクトルにおいて、3000cm<sup>-1</sup>付近にピークを有し、残存アルコキシ基が存在していることを示している。

【0015】このような塗布液は、例えば以下に示す方法により、好ましく調製することができる。まず、前記アルキレングリコールジアルキルエーテル中に、トリアルコキシシランを、SiO<sub>2</sub>換算で1～5重量%、好ましくは2～4重量%の濃度になるように溶解する。これは反応系におけるSiO<sub>2</sub>換算濃度が多くなりすぎるとゲル化が起り保存安定性が劣化するおそれがあるからである。その詳細な原因については不明であるが、反応系におけるSiO<sub>2</sub>換算濃度が小さい方が加水分解の反

底がゆるやかに進み、H-Si基が分解されにくいことから、ラダー構造を形成しやすいと思われる。

【0016】次に、トリアルコキシシランに水を反応させて加水分解を行うが、この水は、トリアルコキシシラン1モルに対し2.5～3.0モル、好ましくは2.8～3.0モルの範囲内の量で用いることが加水分解度を高めるために、有利である。この範囲より水が少ないと保存安定性は高くなるものの、加水分解度が低くなり加水分解物中の有機基の含有量が多くなるため、被膜形成時のガスの発生が起こりやすくなるし、また、水が多すぎると保存安定性が悪くなる。

【0017】本発明方法においては、この加水分解は酸触媒の存在下で行われるが、その際に用いる酸触媒としては、従来、この種のシラン系被膜形成用塗布液製造に慣用されている有機酸又は無機酸を用いることができる。この有機酸の例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸などを、また無機酸の例としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸などを挙げることができるが、特に硝酸が好ましい。

【0018】この場合、酸触媒を塗布液中の酸の濃度が、通常1～200ppm、好ましくは、1～40ppmの範囲になるように加えるか、又は酸と加える水を混合し、酸水溶液として加えて、加水分解させる。

【0019】加水分解反応は、通常5～100時間程度で完了する。また、室温ないし70℃を超えない温度で、アルコキシシラン化合物を含むアルキレングリコールジアルキルエーテルの中から選ばれる少なくとも1種の溶媒に水と酸触媒を滴下して反応させることにより、短い反応時間で反応を完了させることもできる。

【0020】本発明方法においては、溶媒にアルコールを用いずアルキレングリコールジアルキルエーテルの中から選ばれる少なくとも1種を用いたとしてもアルコキシシランの加水分解においてはアルコキシ基に相当するアルコールが必ず生成してくるので、反応系からこの生成してくるアルコールを除去しなければならない。そして、通常このアルコールは塗布液中15重量%以下、好ましくは8重量%以下まで除去される。このアルコール分は少なければ少ないほど好ましく、アルコール分が15重量%を超えて残存していると、H-Si基と生成したアルコールが反応し、R-O-Si基が生成し、クラック限界が低下するし、被膜形成時にガスが発生し、前記したトラブルの原因となる。このアルコールの除去方法としては、真空度30～300mmHg、好ましくは、50～200mmHg、温度20～50℃で2～6時間減圧蒸留するのが有利である。

【0021】本発明方法においては、基板上に、500℃以上の融点をもつ材料から成る配線層を設け、次いでこの上に前記のようにして調製した塗布液を塗布し、乾燥する。この際用いられる基板としては、例えばシリコンウエーハが用いられる。また、このような配線層とし

ては、多結晶シリコンが一般的であるが、500℃以上の融点をもつ材料であれば特に限定されない。従来のアルミニウムを主成分とする配線層の多くは約470℃付近で溶融するが、中には500℃以上の融点をもつものもあるので、このような配線層に対してももちろん用いることができる。

【0022】このように配線層を設けた基板上に、該塗布液を塗布する方法としては、例えばスプレー法、スピコート法、ディップコート法、ロールコート法など、任意の方法を用いることができるが、半導体素子製造には、通常スピコート法が用いられる。また、乾燥処理は、塗布液中の溶媒が揮散して塗膜が形成されればよく、その手段、温度、時間などについては特に制限はないが、一般的には、80～300℃程度のホットプレート上で1～6分間程度加熱すればよい。好ましくは、3段階以上、段階的に昇温するのが有利である。具体的には、大気中又は窒素などの不活性ガス雰囲気下、80～120℃程度のホットプレート上で30秒～2分間程度第1回目の乾燥処理を行ったのち、130～220℃程度で30秒～2分間程度第2回目の乾燥処理を行い、さらに230～300℃程度で30秒～2分間程度第3回目の乾燥処理を行う。このように3段階以上、好ましくは3～6段階程度の段階的な乾燥処理を行うことにより、形成された塗膜の表面が均一なものとなる。

【0023】次に、このようにして形成された乾燥塗膜を、550～800℃の範囲の温度において、塗膜中にSi-H結合が認められなくなるまで焼成処理する。この焼成温度が550℃未満では焼成後の塗膜中にSi-H結合が残存するおそれがあるし、800℃を超えるとソース層及びドレイン層の過度の拡散が起こり、本発明の目的が達せられない。また、この焼成処理は、大気中又は水蒸気雰囲気中で実施するのが、完全にSiO<sub>2</sub>被膜化しやすいので好ましい。このようにして、Si-H結合が完全に消失し、クラック限界の高い完全なSiO<sub>2</sub>被膜が形成される。

【0024】

【発明の効果】本発明方法によれば、ソース層及びドレイン層の過度の拡散を起こすことなく、クラック限界の高いSiO<sub>2</sub>被膜を効率よく形成させることができる。本発明方法で形成されたSiO<sub>2</sub>被膜は、例えば半導体素子や液晶素子などの製造に用いられる平坦化膜や層間絶縁膜などとして好適に用いられる。

【0025】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0026】調製例1

SiO<sub>2</sub>換算濃度3重量%のトリエトキシシラン73.9g(0.45モル)をエチレングリコールジメチルエーテル802.0g(9.0モル)に溶解し、かき混ぜ

た。次いで、これに純水24.3g(1.35モル)と濃硝酸5ppmを混合したものを、ゆっくりかき混ぜながら滴下したのち、約3時間かき混ぜ、その後室温で6日間静置させて溶液を得た。この溶液を120~140mmHg、40℃にて1時間減圧濃縮し、固形分濃度8重量%、エタノールの濃度1重量%の塗布液を調製した。この塗布液から溶媒を除去し、残留物について熱重量測定を行ったところ重量増加を示した。

#### 【0027】調製例2

テトラメトキシシラン80.75g(0.53モル)をエタノール298g(6.48モル)に溶解し、かき混ぜた。次いで、純水76.5g(4.25モル)と硝酸200ppmを混合したものを、ゆっくりかき混ぜながら滴下したのち、約5時間かき混ぜ、その後室温で5日間静置させて固形分濃度8重量%の溶液とした。この溶液にシリコン系界面活性剤であるSH30PA(東レ・シリコン社製)を1000ppm添加し、塗布液を調製した。この塗布液から溶媒を除去し、残留物について熱重量測定を行ったところ重量増加を示さなかった。

#### 【0028】実施例1

(1) 調製例1で得た塗布液を、シリコンウエーハ上に配線層である多結晶シリコン層のパターンを有する基板上に、スピナーにより塗布し、次いでホットプレート上で100℃で1分間、200℃で1分間、300℃で1分間ずつ順次乾燥させ塗膜を得た。この塗布時(as Coat)、100℃における乾燥時、200℃における乾燥時、300℃における乾燥時における赤外吸収スペクトルを図1に示す。これより塗布から300℃までの乾燥においては、840cm<sup>-1</sup>付近と2250cm<sup>-1</sup>付近のSi-Hに起因するピークが強く現われていることが分かる。

(2) 次いで、基板温度を室温まで下げ、(1)で得た塗膜に、紫外線照射処理装置Deep UVプロセッサ(日本電池社製)を用いて、大気中185~254

nmの遠紫外線を含む紫外線を1分間照射した。

(3) 次に、調製例1で得た塗布液を(2)の紫外線照射後の塗膜上にスピナーにより塗布し、次いでホットプレート上で100℃で1分間、200℃で1分間、300℃で1分間ずつ順次乾燥させた。

(4) 最後に、大気中にて600℃で30分間焼成し、SiO<sub>2</sub>被膜を得た。この際の膜厚は4500Åであり、クラックの有無をSEM(走査型電子顕微鏡)にて観察したところ、クラックの発生はなかった。また、この焼成後の赤外吸収スペクトルを図2に示す。これより焼成後においては840cm<sup>-1</sup>付近と2250cm<sup>-1</sup>付近のSi-Hに起因するピークが消失し、完全にSiO<sub>2</sub>被膜に変化していることが分かる。

#### 【0029】実施例2

実施例1と同様に(4)の工程を水蒸気雰囲気中に代えた以外は、実施例1と同様にしてSiO<sub>2</sub>被膜を得た。この際の膜厚は4500Åであり、クラックの有無をSEM(走査型電子顕微鏡)にて観察したところ、クラックの発生はなかった。

#### 【0030】比較例

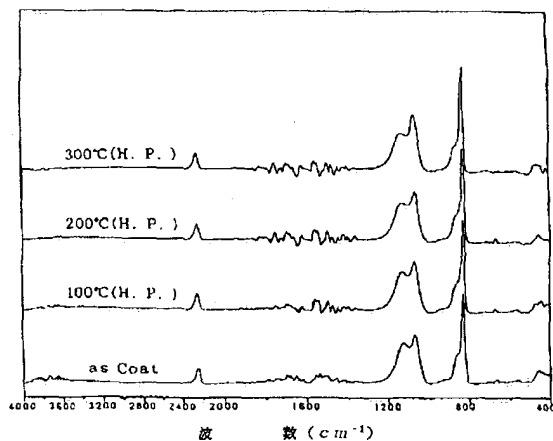
実施例1において、塗布液を調製例2のものに代え、実施例1で用いた同じ基板上にスピナーにより塗布し、次いでホットプレート上で乾燥させた後、大気中にて400℃で30分間焼成し、SiO<sub>2</sub>被膜を得た。この際の膜厚は4500Åであり、クラックの有無をSEM(走査型電子顕微鏡)にて観察したところ、クラックが発生していたので、これ以上高温で焼成するまでもなかった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1における焼成前の塗膜の赤外吸収スペクトル図。

【図2】 実施例1における焼成後のSiO<sub>2</sub>被膜の赤外吸収スペクトル図。

【図1】



【図2】

